

PCT/JP2004/010238

17. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 11 NOV 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 1 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 9 9 2 0 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 9 9 2 0 5]

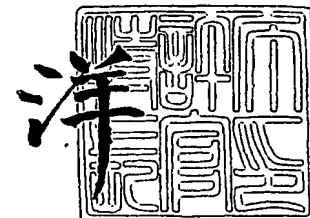
出 願 人 東ソー株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 7 2 9 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 PA211-1110
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C01D 15/00
C01G 53/00
C01G 45/00
H01M 4/58

【発明者】

【住所又は居所】 山口県周南市栗屋 601-53

【氏名】 藤井 康浩

【発明者】

【住所又は居所】 山口県周南市古泉 2-17-2

【氏名】 鈴木 直人

【特許出願人】

【識別番号】 000003300

【氏名又は名称】 東ソー株式会社

【代表者】 土屋 隆

【電話番号】 (03)5427-5134

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003610

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物及びその製造方法並びにその用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-0.5X}\text{Mn}_{0.5-0.5X}\text{Li}_X]\text{O}_2$ (但し、 $0.05 \leq X \leq 0.11$) で表され、六方晶で帰属されるミラー指数 hkl における (003) 面及び (104) 面での $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折のピーク強度比 $I(003)/I(104)$ が 1.50 以上 1.95 以下であり、格子定数の c 軸長が 14.25 オングストローム以上 14.30 オングストローム以下である層状岩塩構造を有し、リートベルト (Rietveld) 解析による $R-3m$ 構造の $3a$ サイトにおけるリチウムの席占有率が 91% 以上、且つ、 BET 比表面積が $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下であるリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物。

【請求項2】 イルメナイト構造ニッケル－マンガン複合酸化物と、リチウム化合物とを $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})$ 原子比が 1.1 以上 1.3 以下になるように混合し、次いで酸素含有雰囲気下 750°C 以上 1000°C 以下の温度で焼成することを特徴とする請求項1記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物を含有してなるリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項4】 請求項3記載の正極活物質を使用するリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は二次電池用正極活物質等に使用されるリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物及びその製造方法並びにその用途に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

近年、AV機器、携帯電話、パソコンなどの小型化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源としての Li 二次電池用正極材料として、 LiC

oO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄などが研究されている。しかしながら、いずれも電気化学容量、安全性、コスト全てを満足する材料とは言い難いものがある。そこで、新たな正極材料として、特許文献1には、化学組成が、Li_xNi_(1-y)M_yO_z (0 ≤ x ≤ 1.2, 0 < y ≤ 0.5, MはTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Bの金属元素のうち1種類以上)に関する正極活物質であり、その結晶構造がR-3m構造またはC2/m構造であることが開示されている。しかしながら、その明細書第5頁の表において、本発明に係するリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物については、y=0.11及び0.16の狭い範囲の化学組成の複合酸化物しか得られておらず、リチウム-ニッケル-コバルト複合酸化物と比較して放電容量が小さく、リチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物は、未だ十分に完成された正極材料でないことが示されている。

【0003】

そこで、最近になって、上記の特許文献1の化学組成の内、x=1.0、y=0.5、z=2.0に特定した、LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂のようなLi-Ni-Mn複合酸化物が高エネルギー密度、安全性、コストを満足する材料として開示されている（例えば、非特許文献1）。前記LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂は従来のLiNiO₂のNiをMnで置換したLiNi_{1-x}Mn_xO₂系材料とは基本的に発想が異なる。すなわち、LiNiO₂やLiMnO₂が有する特性をNiとMnとの置換により改良するのではなく、Ni, Mnとを均一に分散させて固溶体を形成することで新たな機能を発現すると開示されている（特許文献2）。

【0004】

しかしながら、本発明者らがLiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂を用いた正極材料の電気化学特性につき詳細に評価した結果、従来のLiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄などに比し出力特性、充放電サイクル特性に問題があることが明らかになった。また、前記LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂のXRDパターンのリートベルト（Rietveld）解析結果によるとカチオンミキシングを生じているという開示（非特許文献2）もあり、これらの構造不整が出力特性等に影響するとの考え方も可能である。

【0005】

【特許文献1】

特開平09-199127号公報

【特許文献2】

特開平2002-42813号公報

【非特許文献1】

小槻ら第41回電池討論会予稿集(2000)460-461

【非特許文献2】

中野ら Journal of the Ceramic Society
of Japan 111 [1] 33-36 (2003)

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らがNi-Mn複合水酸化物を原料にして合成した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ の出力特性を検討した結果、スピネル構造の LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ と同様な層状岩塩構造の LiCoO_2 、 LiNiO_2 に比し明らかに出力特性が低いことが判明した。したがって、本発明が解決しようとする課題は、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ においては遷移金属層(3b-site)にNi、Mnが等量含有されている構造を保ちつつ、出力特性、充放電サイクル特性の改善を行った新規なリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物、その複合酸化物からなるリチウムイオン系正極活物質、及び、その製造方法、並びにその正極活物質を使用するリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための本発明のリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物は、一般式 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-0.5X}\text{Mn}_{0.5-0.5X}\text{Li}_X]\text{O}_2$ (但し、 $0.05 \leq X \leq 0.11$)で表され、六方晶で帰属されるミラー指数hklにおける(003)面及び(104)面でのCu-K α 線を用いた粉末X線回折のピーク強度比 $I(003)/I(104)$ が1.50以上1.95以下であり、格子定数のc軸長が14.25オングストローム以上14.30オングストローム以下である層状岩塩構造を有し、リートベルト(Rietveld)解析による図1で示されるR-3m構

造の 3a サイトにおけるリチウムの席占有率が 91% 以上、且つ、BET 比表面積が $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とするものである。

【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】

本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物は一般式 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-0.5X}\text{Mn}_{0.5-0.5X}\text{Li}_X]\text{O}_2$ (但し、 $0.05 \leq X \leq 0.11$) で表される。

【0010】

X が 0.05 未満であると 3a サイト (リチウム層) へのニッケル混入、すなわちカチオンミキシング (cation mixing) が著しくなるため出力特性、充放電サイクル特性ともに良好な性能が得られない。また、X 値の増大に伴い理論的に電池容量は減少する傾向があるが、X が 0.11 を超えると電池容量低下が顕著になる。一方、 $0.05 \leq X \leq 0.11$ の範囲では著しい電池容量の低下は見受けられない。

【0011】

また、本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物は層状岩塩構造を有するものであり $0.05 \leq X \leq 0.11$ である場合、六方晶で帰属されるミラー指数 h k l における (003) 面及び (104) 面での Cu-K α 線を用いた粉末 X 線回折のピーク強度比 $I(003)/I(104)$ が 1.50 以上 1.95 以下であり、格子定数の c 軸長が 14.25 オングストローム以上、14.30 オングストローム以下となる。ここで前記ピーク強度比はカチオンミキシング (Cation mixing) の指標であり、前記強度比が高い場合は層構造が発達した結晶完成度の高いものであり、前記強度比が低い場合は Cation mixing による層構造の乱れが存在するものと考えられている (Ohzukuら J. Electrochem. Soc., vol. 140, No. 7, p. 1862-1870 (1993))。X が 0.05 未満であると前記ピーク強度比は減少する傾向にある。その X が 0 である $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_2$ では、例えば、特開平 9-199127 の図 1 に示されている X 線回折図によると、粉末 X 線回折のピーク強度比 $I(003)/I(104)$ が 0.8 以下と低く、層構造が発達していない結晶

完成度の低いものであり、Xが0.50未満であると、本発明の様な層構造が発達した結晶完成度の高いリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物が得られない。

【0012】

また、本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物は $0.05 \leq X \leq 0.11$ である場合、リートベルト (Rietveld) 解析によるR-3m構造の3aサイトにおけるリチウムの席占有率が91%以上となる。Xが増大するに伴い、R-3m構造の3aサイトにおけるリチウムの席占有率は向上する傾向があり、出力特性、充放電サイクル特性の改善は、前記席占有率の向上に起因するとも考えられる。一方、Xが0.05未満であると、前記席占有率は比較的低い値を示す。すなわち、カチオンミキシングの生成が顕著であることを示唆する。

【0013】

さらに、本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物はBET比表面積が $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下を満たすものである。概してBET比表面積は正極活物質の二次電池への充填量を考えた場合、低い方が望ましい。また、前記複合酸化物においてBET比表面積が $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えるものであれば電池容量は低い傾向にある。したがって、前記複合酸化物のBET比表面積は $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下を満たすことが必要であり、さらには $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲を満たすことが望ましい。

【0014】

また、本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法としては、中和共沈法、粉末混合法又は固液混合方法等、種々の方法が可能であるが、例えば、イルメナイト構造ニッケル－マンガン複合酸化物と、リチウム化合物とを $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})$ 原子比が1.1以上1.3以下になるように混合し、次いで有酸素雰囲気下 750°C 以上 1000°C 以下の温度で焼成する工程から製造することが可能である。

【0015】

焼成温度は 750°C 以上 1000°C 以下の温度範囲に設定することが必須であり、 750°C 未満では結晶化が十分ではなく、 1000°C を超過すると構造不

整を生じ、電池容量が低下する傾向にある。

【0016】

イルメナイト構造ニッケルマンガン複合酸化物とリチウム化合物との混合比は、 $Li / (Ni + Mn)$ 原子比が 1.1 以上 1.3 以下であることが望ましい。焼成時にリチウムの蒸散が起こるため、目的組成よりも過剰にリチウム化合物を混合することが必須である。リチウムの蒸散は X 値が増大するほど顕著になるため、適宜混合比を調整する必要がある。

【0017】

また、リチウム化合物は水酸化物、酢酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、塩化物、硫酸塩などを用いることが可能であるが、分解温度が低く腐食性ガスを発生しない水酸化物もしくは炭酸塩を用いることが好ましい。また、ここで用いるイルメナイト構造型ニッケルマンガン複合酸化物はリチウム化合物との反応性が高く望ましい。前記イルメナイト構造型ニッケルマンガン複合酸化物は共沈操作により得られたニッケルマンガン複合水酸化物、ニッケルマンガン複合炭酸塩、ニッケルマンガン複合シュウ酸塩などのニッケルマンガン共沈物を焼成することによって得ることが可能である。その際、ニッケルマンガン共沈物はニッケルとマンガンが固溶した均一な結晶相であることが好ましい。なぜならば、リチウム化合物と反応させるニッケルマンガン複合酸化物は共沈法により原子レベルでの均一性が保たれることが不可欠であり、粉末混合法などの操作では結晶完成度が高く電気化学特性の良好なものは得られない傾向にある。

【0018】

イルメナイト構造ニッケルマンガン複合酸化物とリチウム化合物との混合方法としては乾式混合法の他、リチウム塩を水もしくはアルコール等に分散もしくは溶解させてニッケルマンガン複合酸化物に含浸させた後、乾燥、焼成する湿式スラリーを用いる方法も有効である。なお、前記スラリーはスプレーにて噴霧、乾燥してもよい。また、焼成雰囲気は有酸素雰囲気が不可欠である。窒素やアルゴンなど無酸素雰囲気下で焼成すると酸化物の還元が生じる為、目的とする生成物は得られない。ここで有酸素雰囲気とは、空気もしくは純酸素など空気より酸素分圧の高い雰囲気を表す。

【0019】

【実施例】

以下、本発明を下記具体的な実施例に沿って説明するが、これ等の実施例により本発明は何等限定されるものでない。

(イルメナイト構造型ニッケルマンガン酸化物の調製方法)

実施例 1～5 及び比較例 1、2 において、以下に示す方法で得られたイルメナイト構造型ニッケルマンガン酸化物を原料として使用した。

【0020】

0.20モルの硫酸ニッケルと0.20モルの硫酸マンガンを溶解した水溶液450mlと0.80モルの水酸化ナトリウムを溶解した水溶液450mlを、1.6モル/Lのアンモニウム水溶液800mlに攪拌および窒素バブリングを行いながら同時に滴下した後、25℃にて一晩攪拌混合した。その後、純水1.5Lを攪拌しながら、1.6モル/Lのアンモニウム水溶液50mlと35%の過酸化水素水100mlと得られたニッケルマンガンの共沈スラリーを上記順序で投入し、更に3時間攪拌を行った。その後、沈殿物をろ過分離して80℃にて一週間乾燥し、さらに400℃で空気流中、2時間焼成した。

(電池用正極の作製方法)

実施例 1～5 及び比較例 1、2 で得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物を電池の正極材料として、導電剤のポリテトラフルオロエチレンとアセチレンブラックとの混合物（商品名：TAB-2）重量比で2：1の割合で混合し、1ton/cm²の圧力でメッシュ（SUS316製）上にペレット状に成型した後、150℃で減圧乾燥し電池用正極を作製した。

(充放電サイクル試験および出力特性試験方法)

得られた電池用正極と、金属リチウム箔（厚さ0.2mm）からなる負極、およびプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1mol/dm³の濃度で溶解した電解液を用いて電池を構成した。このようにして作製した電池を用いて定電流で電池電圧が4.3Vから2.5Vの間23℃で充放電させた。充電は0.4mA・cm⁻²にて行い、放電は電流密度0.4mA・cm⁻²および2.5mA・cm⁻²の定電流で2通り行った。

ハイレート放電比率を放電容量比 ($2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} / 0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) で表した。以上を出力特性試験とした。さらに、電流密度 $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ のものについては上記条件での充放電を 50 サイクル繰り返した。また充放電サイクルにおける容量維持率は次式で表されるものとした。

(容量維持率/%)

$$= 100 \cdot \{ (50 \text{ サイクルでの放電容量}) / (10 \text{ サイクルでの放電容量}) \}^{1/40}$$

実施例 1

イルメナイト構造型ニッケル-マンガン酸化物と水酸化リチウム-水和物と炭酸ナトリウムとを $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn})$ 原子比が 1.12 となるように自動乳鉢にて 1 時間混合した。得られた混合物を空気流中 900°C にて 20 時間焼成しリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物を得た。ICP 組成分析の結果、 $\text{Li} [\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Li}_{0.05}] \text{O}_2 (X=0.05)$ であった。X 線回折パターンは、図 2 に示す通りで、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層状岩塩構造であった。六方晶で帰属されるミラー指数 hkl における (003) 面及び (104) 面での $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いた粉末 X 線回折のピーク強度比 $I(003)/I(104)$ は 1.64 であった。また、前記粉末 X 線パターンを虎谷らが開発した WPPD 法 (H. Toraya ら J. Appl. Cryst. 19, 440 (1986)) により六方晶でパターンフィッティングを行った。その結果、 a 軸長は 2.897 オングストローム、 c 軸長は 14.29 オングストロームであった。また、BET 比表面積は $1.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。

また、前記 X 線回折パターンをリートベルト解析により $R\text{-}3\text{m}$ 構造でパターンフィッティングしたところ、 $3a$ サイトにおけるリチウムの席占有率の 93% であった。

【0021】

また、充放電サイクル試験を実施すると、初期放電容量 ($0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 150.0 mAh/g 、ハイレート放電比率 95.8% であり、容量維持率 (%) は 99.97% であった。

【0022】

実施例2

イルメナイト構造型ニッケルマンガン酸化物と水酸化リチウム一水和物とを $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn})$ 原子比が1.19となるように自動乳鉢にて1時間混合した。得られた混合物を空気気流中900℃にて20時間焼成しリチウムニッケルマンガン複合酸化物を得た。ICP組成分析の結果、 $\text{Li} [\text{Ni}_{0.46}\text{Mn}_{0.46}\text{Li}_{0.08}] \text{O}_2$ ($X=0.08$) であった。X線回折パターンは、図2に示す通りで、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層状岩塩構造を示した。六方晶で帰属されるミラー指数 hkl における (003) 面及び (104) 面での $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折のピーク強度比 $I(003)/I(104)$ は1.78であった。また、WPPD法によるX線回折パターンのフィッティングの結果、 a 軸長は2.881オングストローム、 c 軸長は14.28オングストロームであった。また、BET比表面積は $1.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。また、前記X線回折パターンをリートベルト解析により $R-3m$ 構造でパターンフィッティングしたところ、 $3a$ サイトにおけるリチウムの席占有率の95%であった。

【0023】

また、これを電池の正極材料として実施例1と同様な出力特性試験を行ったところ、初期放電容量 ($0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 146.9 mAh/g 、ハイレート放電比率96.9%であった。また、充放電サイクル試験を行った結果、容量維持率は99.9%であった。

【0024】

実施例3

イルメナイト構造型ニッケルマンガン酸化物と水酸化リチウム一水和物とを $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn})$ 原子比が1.30となるように自動乳鉢にて1時間混合した。得られた混合物を空気流中900℃にて20時間焼成しリチウムニッケルマンガン複合酸化物を得た。ICP組成分析の結果、 $\text{Li} [\text{Ni}_{0.445}\text{Mn}_{0.445}\text{Li}_{0.11}] \text{O}_2$ ($X=0.11$) であった。X線回折パターンは図2に示す通りで、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層状岩塩構造を示した。六方晶で帰属されるミラー指数 hkl における (003) 面及び (104) 面での $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折のピーク強度比 $I(003)/I(104)$ は1.93であった。WPPD法

によるX線回折パターンのフィッティングの結果、a軸長は2.875オングストローム、c軸長は14.27オングストロームであった。また、前記X線回折パターンをリートベルト解析によりR-3m構造でパターンフィッティングしたところ、3aサイトにおけるリチウムの席占有率の97%であった。また、BET比表面積は $1.1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であった。さらに、これを電池の正極材料として実施例1と同様な出力特性試験を行ったところ、初期放電容量($0.4\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 145.1mAh/g、ハイレート放電比率95.0%であった。また、充放電サイクル試験を行った結果、容量維持率は99.99%であった。

【0025】

実施例4

イルメナイト構造型ニッケルマンガン酸化物と水酸化リチウム水和物とをLi/(Ni+Mn)原子比が1.36となるように自動乳鉢にて1時間混合した。得られた混合物を空気流中1000℃にて20時間焼成しリチウムナトリウムニッケルマンガン複合酸化物を得た。ICP組成分析の結果、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Li}_{0.10}]\text{O}_2$ ($X=0.10$)であった。X線回折パターンは、図2に示す通りで、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層状岩塩構造を示した。六方晶で帰属されるミラー指数hklにおける(003)面及び(104)面でのCu-K α 線を用いた粉末X線回折のピーク強度比 $I(003)/I(104)$ は1.61であった。また、WPPD法によるX線回折パターンのフィッティングの結果、a軸長は2.875オングストローム、c軸長は14.27オングストロームであった。また、BET比表面積は $0.5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であった。また、前記X線回折パターンをリートベルト解析によりR-3m構造でパターンフィッティングしたところ、3aサイトにおけるリチウムの席占有率の95%であった。

【0026】

また、これを電池の正極材料として実施例1と同様な出力特性試験を行ったところ、初期放電容量($0.4\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 143.6mAh/g、ハイレート放電比率94.9%であった。また、充放電サイクル試験を行った結果、容量維持率は99.96%であった。

【0027】

実施例 5

イルメナイト構造型ニッケル-マンガン酸化物と水酸化リチウム-水和物とを $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn})$ 原子比が 1.12 となるように自動乳鉢にて 1 時間混合した。得られた混合物を空気流中 800℃にて 40 時間焼成しリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物を得た。ICP 組成分析の結果、 $\text{Li} [\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Li}_{0.05}] \text{O}_2$ ($X=0.05$) であった。X 線回折パターンは、図 2 に示す通りで、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層状岩塩構造を示した。六方晶で帰属されるミラー指数 hkl における (003) 面及び (104) 面での $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いた粉末 X 線回折のピーク強度比 $I(003)/I(104)$ は 1.61 であった。また、WPPD 法による X 線回折パターンのフィッティングの結果、 a 軸長は 2.880 オングストローム、 c 軸長は 14.28 オングストロームであった。また、BET 比表面積は $2.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。また、前記 X 線回折パターンをリートベルト解析により $R-3m$ 構造でパターンフィッティングしたところ、 $3a$ サイトにおけるリチウムの席占有率の 92% であった。

【0028】

また、これを電池の正極材料として実施例 1 と同様な出力特性試験を行ったところ、初期放電容量 ($0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 140.6 mAh/g 、ハイレート放電比率 94.8% であった。また、充放電サイクル試験を行った結果、容量維持率は 99.97% であった。

【0029】

比較例 1

イルメナイト構造型ニッケル-マンガン酸化物と水酸化リチウム-水和物とを $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn})$ 原子比が 1.02 となるように自動乳鉢にて 1 時間混合した。得られた混合物を空気流中 900℃にて 20 時間焼成しリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物を得た。ICP 組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($X=0.00$) であった。X 線回折パターンは図 2 に示す通りで $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層状岩塩構造を示した。六方晶で帰属されるミラー指数 hkl における (003) 面及び (104) 面での $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いた粉末 X 線回折のピーク強度比 $I(003)/I(104)$ は 1.21 であった。また、WPPD 法による X 線

回折パターンのフィッティングの結果、a軸長は2.891オングストローム、c軸長は14.31オングストロームであった。また、BET比表面積は2.1 m²g⁻¹であった。また、前記X線回折パターンをリートベルト解析によりR-3m構造でパターンフィッティングしたところ、3aサイトにおけるリチウムの席占有率の89%であった。

【0030】

また、これを電池の正極材料として実施例1と同様な出力特性試験を行ったところ、初期放電容量(0.4 mA・cm⁻²) 146 mAh/g、ハイレート放電比率82.4%であった。また、実施例1と同様な充放電サイクル試験を行った結果、容量維持率は99.70%であった。

【0031】

比較例2

イルメナイト構造型ニッケル-マンガン酸化物と水酸化リチウム-水和物とをLi/(Ni+Mn)原子比が1.62となるように自動乳鉢にて1時間混合した。得られた混合物を空気流中900℃にて20時間焼成しリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物を得た。ICP組成分析の結果、Li[Ni_{0.40}Mn_{0.40}Li_{0.20}]O₂(X=0.20)であった。X線回折パターンは、図2に示す通りで、α-NaFeO₂型の層状岩塩構造を示した。六方晶で帰属されるミラー指数hklにおける(003)面及び(104)面でのCu-Kα線を用いた粉末X線回折のピーク強度比I(003)/I(104)は1.97であった。また、WPPD法によるX線回折パターンのフィッティングの結果、a軸長は2.860オングストローム、c軸長は14.24オングストロームであった。また、BET比表面積は0.4 m²g⁻¹であった。また、前記X線回折パターンをリートベルト解析によりR-3m構造でパターンフィッティングしたところ、3aサイトにおけるリチウムの席占有率の97%であった。

【0032】

また、これを電池の正極材料として実施例1と同様な出力特性試験を行ったところ、初期放電容量(0.4 mA・cm⁻²) 82.3 mAh/g、ハイレート放電比率73.3%であった。また、充放電サイクル試験を行った結果、容量維持

率は 98.89%であった。

【0033】

実施例 1～5 及び比較例 1～2 の化学組成、X 値、ピーク強度比 $I(003)/I(104)$ 、c 軸長、初期放電容量値、ハイレート放電比率、及び、容量維持率を以下の表 1 に示す。

【0034】

【表1】

	組成	X	ピーク強度比 I_{005}/I_{000}	c軸長 (Å)	8aサイトにおけるLi 占有率(%)	BET 比表面積 (m^2/g)	初期放電 容量 (mAh/g)	レート 放電比率 (%)	容量維持率 (%) (1000回試験)
実施例 1	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.476}\text{Mn}_{0.476}\text{Li}_{0.048}]\text{O}_2$	0.05	1.64	14.29	93	1.8	150.0	95.8	99.97
実施例 2	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.46}\text{Mn}_{0.46}\text{Li}_{0.08}]\text{O}_2$	0.08	1.78	14.28	95	1.6	146.9	96.9	99.99
実施例 3	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.445}\text{Mn}_{0.445}\text{Li}_{0.11}]\text{O}_2$	0.11	1.93	14.27	97	1.1	145.1	95.0	99.99
実施例 4	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}\text{Li}_{0.14}]\text{O}_2$	0.14	1.61	14.27	95	0.5	143.6	94.9	99.96
実施例 5	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.476}\text{Mn}_{0.476}\text{Li}_{0.048}]\text{O}_2$	0.05	1.61	14.28	92	2.0	140.6	94.8	99.97
比較例 1	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}]\text{O}_2$	0.00	1.21	14.31	89	2.1	146.0	82.4	99.70
比較例 2	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Li}_{0.20}]\text{O}_2$	0.20	1.97	14.24	97	0.4	82.30	73.3	98.89

以上の結果から、比較例1の $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ の出力特性、充放電サイクル特性に比し、実施例1～5の一般式 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-0.5X}\text{Mn}_{0.5-0.5X}\text{Li}_X]\text{O}_2$ で表される材料では出力特性、充放電サイクル特性が改善される傾向を示した。

【0035】

実施例6

次に $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-0.5X}\text{Mn}_{0.5-0.5X}\text{Li}_X]\text{O}_2$ で表される化合物の正極材料としての熱安定性を調べた。

【0036】

実施例1～5と同様に電池を作製し、これを定電流で電池電圧が4.3Vまで $0.4\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 23°C で充電させた。充電したペレット状の正極を電解液共存下、アルゴン雰囲気気密閉セル中にてDSC（示差熱量分析；Differential scanning calorimetry）測定を行った。以下、DSC測定の条件を具体的に述べる。試料に正極材料1.5mgと電解液（プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを $1\text{mol}/\text{dm}^3$ の濃度で溶解） $1.5\mu\text{L}$ を用いた。これらをアルゴン雰囲気下、SUS製セル（外径6mm Φ 、高さ4mm）に注入、密閉し、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温から 400°C まで昇温、DSC測定した。なお、基準物質には α -アルミナを用いた。

【0037】

実施例4の $\text{Li}[\text{Ni}_{0.45}\text{Li}_{0.10}\text{Mn}_{0.45}]\text{O}_2$ と比較例1の $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ につきDSC測定を行った。図3に示す通り、発熱開始温度ならびにメインピーク温度は双方で大きく差はないものとなった。さらにDSCプロファイルから求めた総発熱量は $\text{Li}[\text{Ni}_{0.45}\text{Li}_{0.10}\text{Mn}_{0.45}]\text{O}_2$ で 1199J g^{-1} 、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ で 788J g^{-1} であった。

【0038】

したがって、本発明の $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-0.5X}\text{Mn}_{0.5-0.5X}\text{Li}_X]\text{O}_2$ （但し、 $0.05 \leq X \leq 0.11$ ）で表される化合物ではX値の増大により熱安定性は大きく損なわれないことが判明した。

【0039】

【発明の効果】

本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物を用いることにより、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ に比し出力特性および充放電サイクル特性を改善し、かつ熱安定性を維持したリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物およびこれを用いたリチウムイオン二次電池用正極活物質を提供可能である。

【図面の簡単な説明】

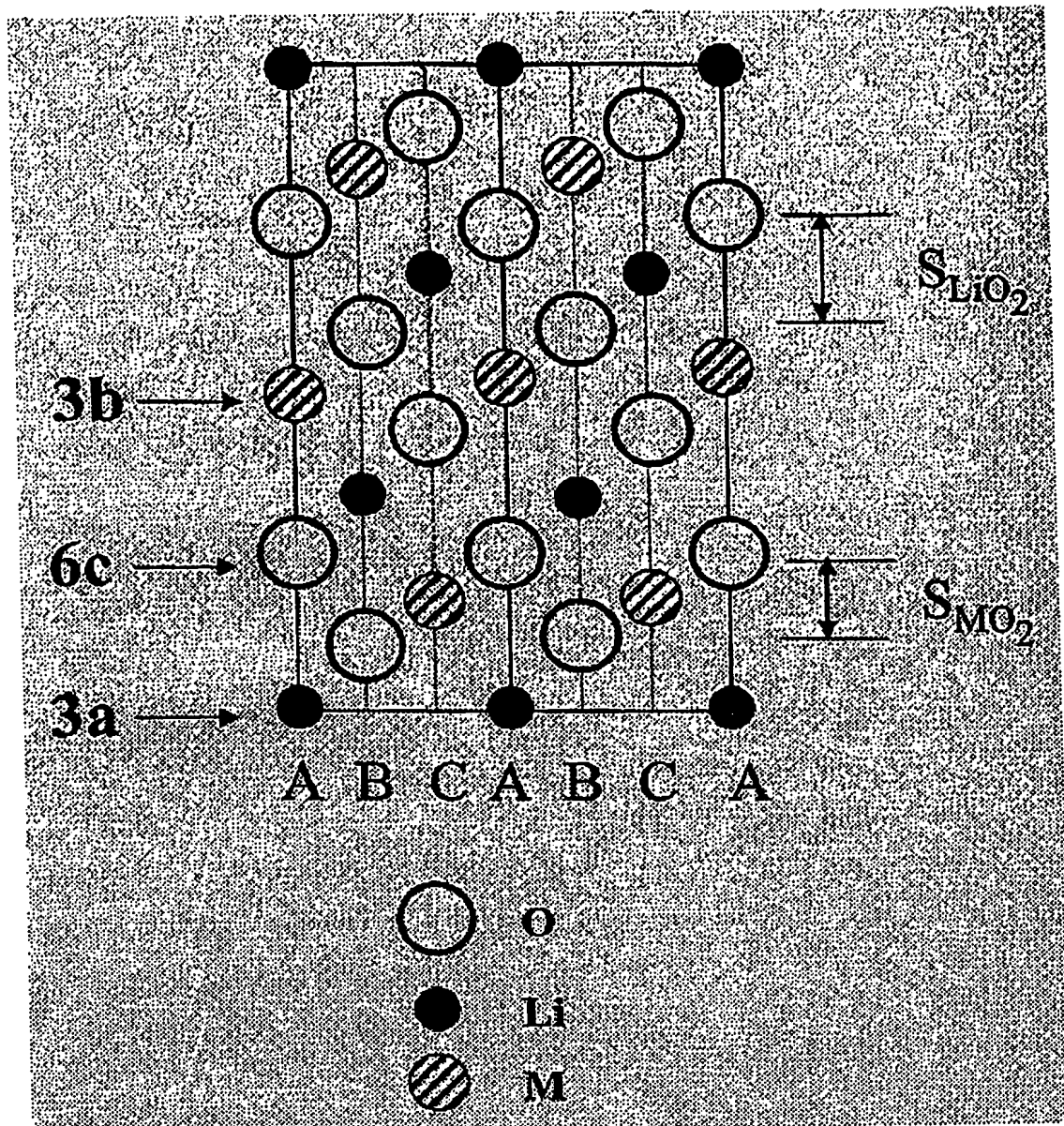
【図1】 リートベルト (Rietveld) 解析による R-3m 構造を示す。

【図2】 実施例 1～5 および比較例 1、2 に従って得られたリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の粉末 X 線回折図を示す。

【図3】 実施例 6 に従って測定したリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の DSC 曲線を示す。

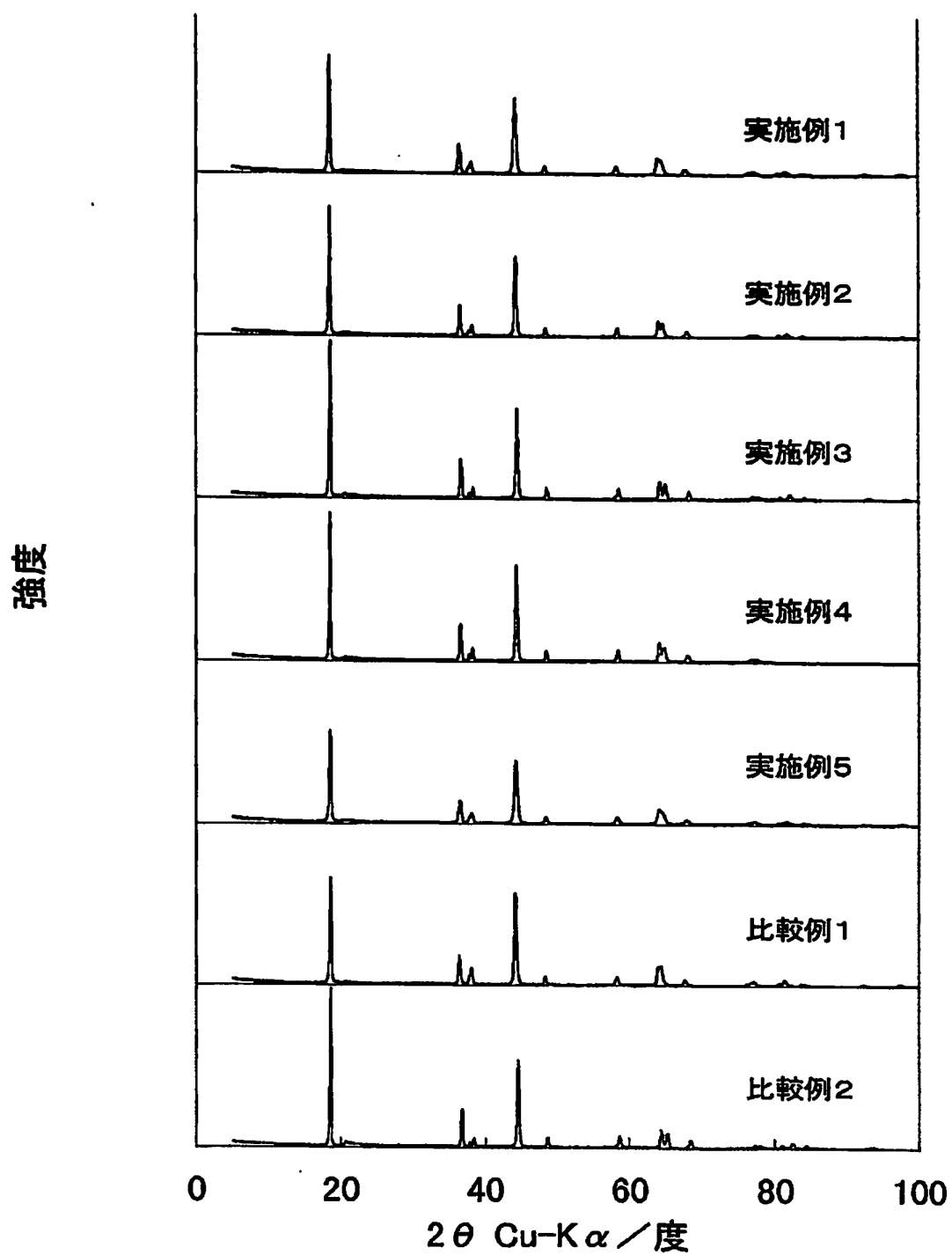
【書類名】 図面

【図1】

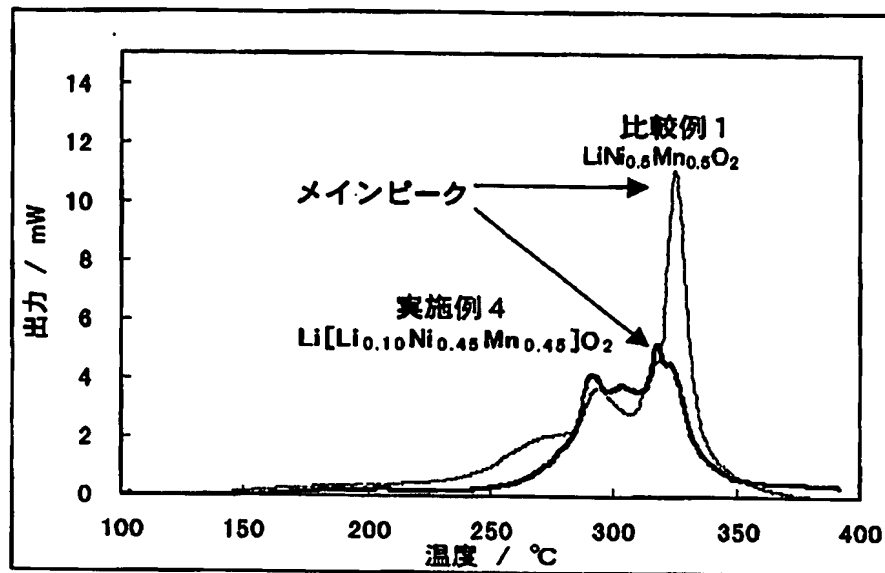


出典: J. R. Dahnら、ECS, 149 (6) A778-A791 (2002)

【図2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 本発明は $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ の課題である出力特性を改善したリチウム-ニッケル-マンガン化合物とこれを用いたリチウムイオン二次電池を熱安定性を損なうことなく提供することを目的とする。

【解決手段】 一般式 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-0.5X}\text{Mn}_{0.5-0.5X}\text{Li}_X]\text{O}_2$ (但し、 $0.05 \leq X \leq 0.11$) で表され、六方晶で帰属されるミラー指数 hkl における (003) 面及び (104) 面での $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いた粉末 X 線回折のピーク強度比 $I(003)/I(104)$ が 1.50 以上、 1.95 以下であり、格子定数の c 軸長が 14.25 オングストローム以上、 14.30 オングストローム以下である層状岩塩構造を有し、リートベルト (Rietveld) 解析による $R-3m$ 構造の $3a$ サイトにおけるリチウムの席占有率が 91% 以上、且つ、 BET 比表面積が $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-199205
受付番号	50301198127
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 7月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 7月18日

特願 2003-199205

出願人履歴情報

識別番号

[000003300]

1. 変更年月日

2003年 4月21日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県周南市開成町4560番地

氏 名

東ソー株式会社